

⑤1

Int. Cl. 2:

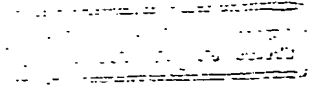
C 01 B 33/12

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT



DT 26 20 737 A 1

①1

Offenlegungsschrift 26 20 737

②1

Aktenzeichen:

P 26 20 737.4

②2

Anmeldetag:

11. 5. 76

④3

Offenlegungstag:

1. 12. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1 —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Siliciumdioxid

⑦1

Anmelder:

Wacker-Chemie GmbH, 8000 München

⑦2

Erfinder:

Kratel, Günter, Dipl.-Chem. Dr.; Mühlhofer, Ernst, Dipl.-Chem. Dr.;
8961 Durach; Schreiner, Franz, 8961 Sulzberg

DT 26 20 737 A 1

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zum Herstellen von hochdisperssem Siliciumdioxyd durch Umsetzung von gasförmigen Organosilanen und gegebenenfalls anderen unter Wasserbildung verbrennenden Gasen als gasförmigen Organosilanen mit sauerstoffhaltigen Gasen in der Flamme, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß das Organosilan in einem Verdampfer mit einem konstant gehaltenen Stand an flüssigen Organosilanen unter einem Organosilan-Dampfdruck von 0,2 bis 1,2, vorzugsweise 0,4 bis 0,9, atü und bei höchstens einer Temperatur von 45° C, vorzugsweise 20 bis 35° C, über dem jeweiligen Siedepunkt des Organosilans verdampft, und die Temperatur des Dampfes bis zur Mischung mit den anderen Gasen beibehalten wird, das durch die Mischung entstehende Gasgemisch durch eine konusartige Eintrittsöffnung in die Brennkammer eindosiert wird, die Eintrittsöffnung von einer Ringspüldüse zentral umgeben ist, durch diese Ringspüldüse sauerstoffhaltige Gase eingeführt werden, und die Brennkammer mittels einer indirekten Zwangskühlung gekühlt wird.

709848/0068

ORIGINAL INSPECTED

2

Wa 7426

Verfahren zur Herstellung von Siliciumdioxid

Es ist bekannt, Siliciumdioxid (hochdisperse Kieselsäure) durch Umsetzung von gasförmigen Siliciumverbindungen und gegebenenfalls anderen unter Wasserbildung verbrennenden Gasen mit Sauerstoff in der Flamme herzustellen (vgl. zum Beispiel DT-PS 9 00 339). Mit Siliciumtetrachlorid als Ausgangsprodukt werden dabei befriedigende Ergebnisse erzielt. Oftmals ist es jedoch vorteilhaft, von Organosilanen auszugehen. Dabei wurden aber bisher nur dunkle, durch Kohlenstoff verunreinigte Produkte erzielt.

Aufgabe der Erfindung war es daher, einen Weg aufzuzeigen, mit dem, ausgehend von Organosilanen, hochdisperse Kieselsäure ohne kohlenstoffhaltige Verunreinigungen durch Flammenhydrolyse hergestellt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von hochdispersem Siliciumdioxid durch Umsetzung von gasförmigen Organosilanen und gegebenenfalls anderen unter Wasserbildung verbrennenden Gasen als gasförmigen Organosilanen mit sauerstoffhaltigen Gasen in der Flamme, dadurch gekennzeichnet, daß das Organosilan in einem Verdampfer mit einem konstant gehaltenen Stand an flüssigem Organosilan unter einem Organosilan-Dampfdruck von 0,2 bis 1,2, vorzugsweise 0,4 bis 0,9 atü und bei höchstens einer Temperatur von 45° C, vorzugsweise 20 bis 35° C, über dem jeweiligen Siedepunkt des Organosilans verdampft, und die Temperatur des Dampfes bis zur Mischung mit den anderen Gasen beibehalten wird, das durch die Mischung entstandene

709848/0068

-2-

ORIGINAL INSPECTED

Gasgemisch durch eine konusartige Eintrittsöffnung in die Brennkammer eindosiert wird, die Eintrittsöffnung von einer Ringspüldüse zentral umgeben ist, durch diese Ringspüldüse sauerstoffhaltige Gase eingeführt werden, und die Brennkammer mittels einer indirekten Zwangskühlung gekühlt wird.

Überraschenderweise zeigt sich, daß das erfindungsgemäß hergestellte Siliciumdioxid im Gegensatz zu dem nach bisher bekannten Verfahren aus gasförmigen Organosilanen hergestellten Siliciumdioxid größte chemische Reinheit aufweist und frei von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen ist.

Als Organosilane können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle Organosilane eingesetzt werden, die auch bei den bisher bekannten Verfahren zum Herstellen von Siliciumdioxid durch Umsetzung von gasförmigen Organosilanen und gegebenenfalls anderen unter Wasserbildung verbrennenden Gasen als gasförmigen Organosilanen mit Sauerstoff in der Flamme als gasförmige Organosilane verwendet werden konnten. Es sind dies insbesondere die bei der Umsetzung von Silicium oder Legierungen des Siliciums mit Methylchlorid erzeugten Organochlorsilane und Tetramethylsilan. Beispiele für Organochlorsilane, die durch Umsetzung von Methylchlorid mit Silicium oder dessen Legierungen erzeugt werden, sind Methyltrichlorsilan, Methylchloridichlorsilan, Dimethylchloridichlorsilan und Trimethylchloridichlorsilan sowie symm.-Dimethylchloridichlorsilan. Wegen der besonders leichten Zugänglichkeit bzw. weil anders nicht in den anfallenden Mengen verwertbar, ist Methyltrichlorsilan besonders bevorzugt. Es können Gemische verschiedener Organosilane eingesetzt werden.

Der Dampfdruck des Organosilans beträgt 0,2 bis 1,2, vorzugsweise 0,4 bis 0,9, atü. Die Temperatur des Dampfes liegt bei höchstens 45° C über dem jeweiligen Siedepunkt des Organosilans (bei 760 mm), vorzugsweise bei 20 bis 35° C. Diese Temperatur des Organosilans wird beibehalten, bis die Mischung der Silane mit den anderen, unter Wasserbildung trennbaren Gasen erfolgt. Um dies zu erreichen, ist es oftmals zweckmäßig, die Leitung zwischen dem Verdampfer, in den

709848/0068

-3-

ORIGINAL INSPECTED

die gasförmigen Organosilane eingeführt werden, und dem die Flamme erzeugenden Brenner mindestens teilweise durch wärmedämmende Stoffe gegen Wärmestrahlung zu schützen oder durch einen Mantel den Inhalt dieser Leitungen auf der gewünschten Temperatur zu halten. Die Wärmenedien in diesem Mantel können z.B. Heißwasser mit 95 bis 100° C oder Wasserdampf bis zu 1,5 atü sein. Die Beheizung der wärmeabgebenden Flächen in dem Verdampfer, in dem die flüssigen Organosilane in gasförmige Organosilane übergeführt werden, kann ebenfalls durch Heißwasser oder Wasserdampf erfolgen.

Als andere, unter Wasserbildung verbrennende Gase als gasförmige Organosilane können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle anderen, unter Wasserbildung verbrennenden Gase als gasförmige Organosilane, die bei den bisher bekannten Verfahren zum Herstellen von Siliciumdioxid durch Umsetzung von gasförmigen Siliciumverbindungen mit Sauerstoff mitverwendet werden konnten, eingesetzt werden. Es sind dies z.B. Wasserstoff, Wassergas, Leuchtgas, Methan, Propan und gasförmiges Methanol. Dabei müssen zu den Organosilanen soviel unter Wasserbildung verbrennende Gase zugeführt werden, daß zum einen eine Hydrolyse jeder SiCl-Bindung stattfinden kann, und zum anderen in der Reaktionsflamme eine Temperatur von 1100° C erzielt wird.

Als sauerstoffhaltige Gase können Sauerstoff in reiner Form und in Form von Sauerstoffgemischen mit mindestens bis zu 15 Volumenprozent Sauerstoff eingesetzt werden, wobei Inertgase, wie Stickstoff, zugemischt sind. Vorteilhaft ist es oftmals, Luft einzusetzen.

Die Organosilane, die unter Wasserbildung verbrennenden Gase und die sauerstoffhaltigen Gase werden gemischt, oftmals in einem Apparatenteil, der bereits zum Brenner gehört. Die Mischung wird durch eine konusartige Eintrittsöffnung in die Brennkammer eindosiert. Diese konusartige Eintrittsöffnung ist zentral von einer Ringspüldüse umgeben (vgl. Zeichnungen). Die lichte Weite der Düse liegt zeckmäßigerweise bei etwa 0,2 bis 2 mm. Durch diese Ringspüldüse werden weitere Mengen sauerstoffhaltiger Gase eingeführt. Die Abführung der bei der Reaktion von Organosilanen zu hochdisperser Kieselsäure entstehenden großen Wärmemenge geschieht mittels einer indirekten Zwangskühlung. Diese kann durchgeführt werden durch Kühlung der Brennkammer von außen, beispielsweise mittels Luft oder auch durch Mantelkühlung.

709848/0068

-4-

408100-111 10/10/68

ORIGINAL INSPECTED

Die Volumenverhältnisse der einzelnen Gaskomponenten sind nicht von entscheidender Bedeutung. Zweckmäßigerweise wird der Sauerstoff, ebenso wie gemäß DT-PS 9 00 339, auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem Überschuß von mindestens 5 Gewichtsprozent eingesetzt. Im allgemeinen wird ein Überschuß von 10 bis 50 Gewichtsprozent ausreichen. Ein weiterer Überschuß von 5 bis 15, vorzugsweise 10, Gewichtsprozent an sauerstoffhaltigem Gasgemisch wird durch die Ringspüldüse, die die Eintrittsöffnung am Reaktionsraum zentral umgibt, gesondert zugeführt. Die Molverhältnisse von Organosilan zu den bei der Verbrennung wasserbildenden Gasen liegen im allgemeinen im Bereich von 1 : 0 bis 1 : 12, vorzugsweise von 1 : 3 bis 1 : 4,5.

Das erfindungsgemäß hergestellte Siliciumdioxid hat im allgemeinen eine Teilchengröße unterhalb 1 Mikron und eine Oberfläche von meistens $50 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Es eignet sich ausgezeichnet zum Verdicken von polaren und unpolaren Flüssigkeiten sowie als verstärkender Füllstoff, insbesondere für Organopolysiloxanelastomere. Bei diesen Organopolysiloxanelastomeren kann es sich um solche aus durch peroxidische Verbindungen in der Hitze vernetzbaren Massen, aus sogenannten Einkomponentensystemen oder sogenannten Zweikomponentensystemen, die bei Raumtemperatur vernetzen oder aus durch Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindungen vernetzbaren Massen handeln.

Beispiel 1

28 kg Methyltrichlorsilan je Stunde werden mittels einer Membrankolbenpumpe mit einem Druck von 1,5 atü in einen Verdampfer gepumpt. Der Verdampfer hat eine wärmeabgebende Fläche, die auch als Heizfläche bezeichnet wird, die mit Wasserdampf von 0,5 atü beheizt wird und $0,5 \text{ m}^2$ groß ist. Der Strom des Wasserdampfes wird mit einem Regler (Samson-Regler), der durch den Dampfdruck des Methyltrichlorsilans im Verdampfer gesteuert wird, so eingestellt, daß ein gleichbleibender Pegel von flüssigem Organosilan und auch ständig der Druck von 0,5 atü des Methyltrichlorsilans aufrechterhalten wird. Die Temperatur beträgt etwa 78°C .

Die Leitung zwischen dem Verdampfer und dem Brenner wird durch einen

709848/0068

-5-

ORIGINAL INSPECTED

Mantel, durch den Wasserdampf mit 0,5 atü strömt, erwärmt und ist weiterhin mit einer Regeleinrichtung ausgestattet, so daß die Temperatur gehalten werden kann.

Im Brenner werden die 28 kg/Stunde Methyltrichlorsilan mit 15 Nm³ Wasserstoff je Stunde und 105 Nm³ Luft je Stunde vermischt und durch eine konusartige Eintrittsöffnung in die Brennkammer eingegeben. Die Brennermündung ist scharfkantig und dünnwandig. Ihr Innendurchmesser beträgt 50 mm.

Gegen die Brennermündung ist ein Luftstrom von 8 Nm³ je Stunde gerichtet, der aus der die Brennermündung umgebenden Ringspüldüse mit einer lichten Weite von 0,5 mm strömt.

Die Reaktionskammer, mit einem Durchmesser von 60 cm und einer Länge von 350 cm, ist mit einem Mantel umgeben, der in einem Abstand von 5 cm befestigt ist. Durch diesen Spalt werden stündlich 800 m³ Luft von 20° C angesaugt.

Es wird hochtransparentes Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße unter 1 Mikron und einer Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, von 207 m²/g erhalten.

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt, mit den Abänderungen, daß anstelle der 15 Nm³ Wasserstoff 1,2 Nm³ Propan je Stunde und anstelle der 105 Nm³ 125 Nm³ Luft in der Stunde mit den 28 kg/Stunde Methyltrichlorsilan im Brenner vermischt werden, sowie daß der Innendurchmesser der Brennermündung nicht 50 mm, sondern 70 mm beträgt.

Es wird Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße unter 1 Mikron und einer Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, von 196 m²/g erhalten.

Beispiel 3

Die in Beispiel 1 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt, mit den

709848/0068

-6-

ORIGINAL INSPECTED

- 8 -

7

Abänderungen, daß anstelle der 28 kg/Stunde Methyltrichlorsilan 30 kg Dimethyldichlorsilan je Stunde eingesetzt, anstelle der 15 Nm³ Wasserstoff 1,2 Nm³ Propan je Stunde und anstelle der 105 Nm³ 125 Nm³ Luft in der Stunde mit dem gasförmigen Dimethyldichlorsilan im Brenner vermischt werden, sowie daß der Innendurchmesser der Brennermündung nicht 50 mm, sondern 70 mm beträgt.

Es wird Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße unter 1 Mikron und einer Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, von 189 m²/g erhalten.

Beispiel 4

Die in Beispiel 3 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt, mit den Abänderungen, daß anstelle der 30 kg Dimethyldichlorsilan ein Gemisch aus 15,5 kg Methyltrichlorsilan und 10 kg Tetramethylsilan je Stunde eingesetzt und anstelle der 125 Nm³ 140 Nm³ Luft je Stunde mit dem Gemisch aus Organosilanen im Brenner vermischt werden.

Es wird Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße unterhalb 1 Mikron und einer Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, von 123 m²/g erhalten.

709848/0068

-7-

ORIGINAL INSPECTED

Leerseite

Nummer:

26 20 737

Int. Cl.2:

C 01 B 33/12

Anmeldetag:

11. Mai 1976

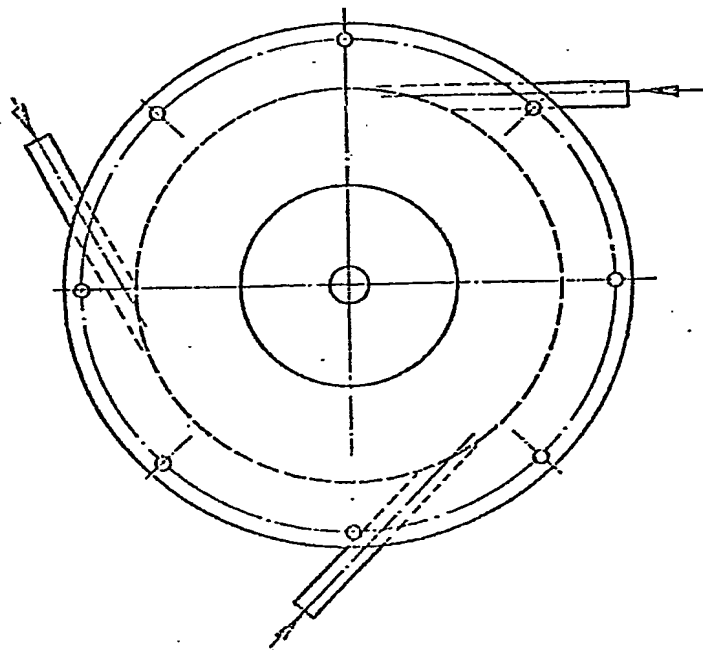
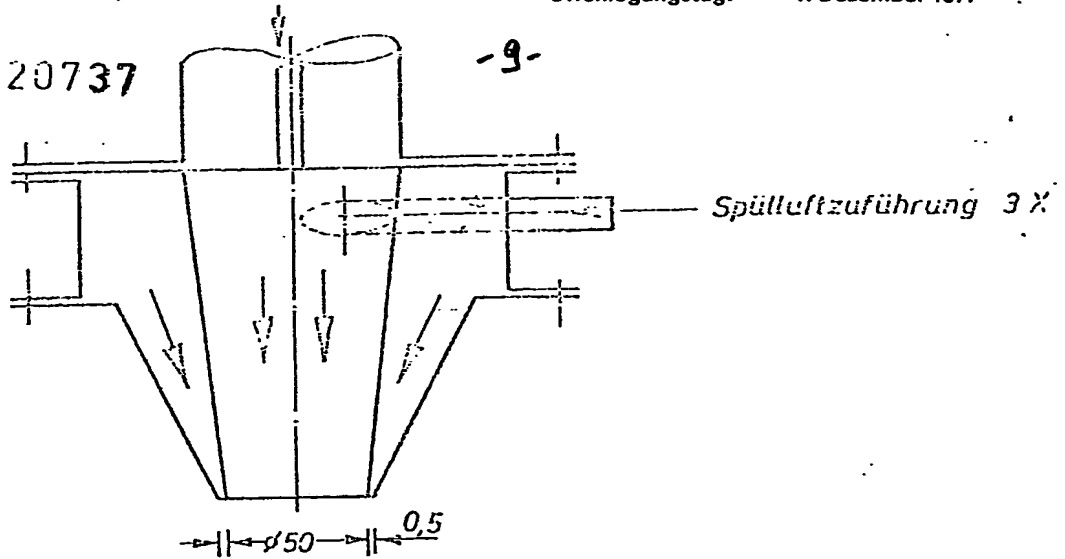
Offenlegungstag:

1. Dezember 1977

Silan - Ges - Luftgemisch

2620737

-9-



709848/0068

ORIGINAL INSPECTED

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**